

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

22.7.2004

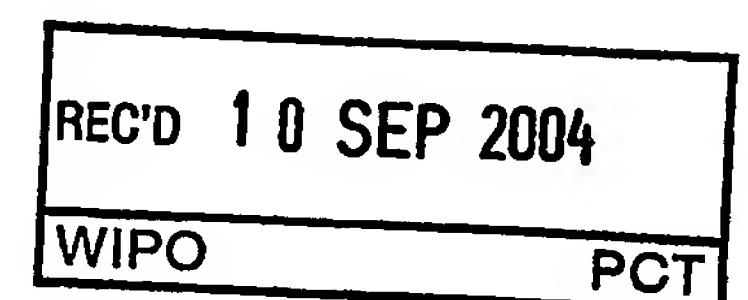
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月17日

出願番号  
Application Number: 特願2003-276347  
[ST. 10/C]: [JP2003-276347]

出願人  
Applicant(s): 株式会社福田結晶技術研究所  
ステラケミファ株式会社



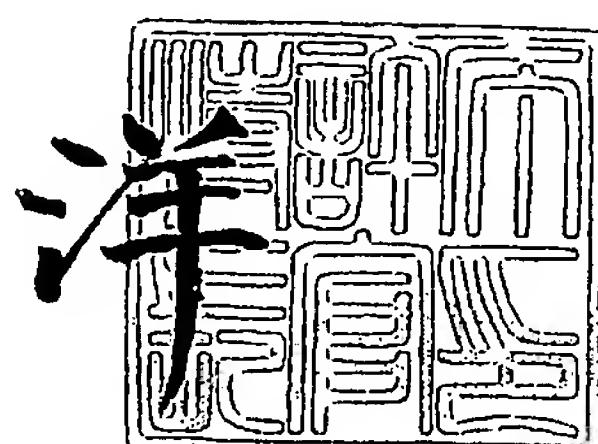
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3076411

【書類名】 特許願  
【整理番号】 HCI033  
【提出日】 平成15年 7月17日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C07F 5/00  
【発明者】  
　【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地ステラケミファ株式会社内  
　【氏名】 里永 知彦  
【発明者】  
　【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地ステラケミファ株式会社内  
　【氏名】 菊山 裕久  
【発明者】  
　【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区南吉成6丁目6番地の3 株式会社福田結晶技術研究所内  
　【氏名】 福田 承生  
【特許出願人】  
　【識別番号】 502209796  
　【氏名又は名称】 株式会社福田結晶技術研究所  
【特許出願人】  
　【識別番号】 000162847  
　【氏名又は名称】 ステラケミファ株式会社  
【代理人】  
　【識別番号】 100088096  
　【弁理士】  
　【氏名又は名称】 福森 久夫  
　【電話番号】 03-3261-0690  
【手数料の表示】  
　【予納台帳番号】 007467  
　【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
　【物件名】 特許請求の範囲 1  
　【物件名】 明細書 1  
　【物件名】 図面 1  
　【物件名】 要約書 1  
　【包括委任状番号】 9722036  
　【包括委任状番号】 0306885

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

フッ化物原料の融液を収容する底部に孔を有する坩堝から単結晶を引き下げるにより、  
フッ化物単結晶を製造するフッ化物結晶の製造方法において、

前記孔の出口部における面を所望する任意の面形状にして単結晶の引下げを行うことを  
特徴とするフッ化物結晶の製造方法。

**【請求項 2】**

前記坩堝の外部底部に突起部分を設け、該突起部分の下面が前記所望する任意の面形状と  
することを特徴とする請求項 1 記載のフッ化物結晶の製造方法。

**【請求項 3】**

前記突起部分の段差は 1 mm 以上であることを特徴とする請求項 2 記載のフッ化物結晶の  
製造方法。

**【請求項 4】**

孔は複数設けることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のフッ化物結晶の製  
造方法。

**【請求項 5】**

前記面形状は、前記孔からの融液が漏れにより伝わる範囲より小さい範囲内とすることを  
特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のフッ化物結晶の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】フッ化物結晶の製造方法

【技術分野】

**【0001】**

本発明はフッ化物結晶の製造方法に関する。

**【0002】**

【特許文献1】特願2003-119000号

【特許文献2】特開平10-265293号公報

【特許文献3】特開平8-259375号公報

【非特許文献1】応用物理ハンドブック第2版、丸善、p 427 半導体素子の高集積化に伴い、各種光源の短波長化が進行し、そのニーズは真空紫外域まで及んでいる。この波長域の光学材料は優れた透過性を示すフッ化物結晶が有用され、例えばAr Fエキシマレーザー(193 nm)、F2エキシマレーザー(157 nm)が用いられる光リソグラフィー用の光学材料には、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、等のフッ化物単結晶が使用されている。その他、全固体紫外・赤外レーザー用結晶、紫外域窓材、医療用光学材料等、新規フッ化物結晶の開発が切望されている。

**【0003】**

これらフッ化物結晶は、主にブリッジマン法やCZ法等によりバルク単結晶として育成し、その後切断加工され各種用途及び測定に用いられているが、この方法では単結晶を得るために多大なコスト、日数が必要なため、新規材料開発速度の妨げになっている。

**【0004】**

一方、酸化物単結晶及び共晶体、Siの製造に関し、マイクロ引き下げ法が知られている(特許文献2、特許文献3、非特許文献1)。例えば、特許文献2には、その段落番号(0025)や図1に、具体的な装置が記載されている。

**【0005】**

特許文献2、3や非特許文献2に記載された技術においては、他の融液成長法と比較すると、1桁ないし2桁高い速度で結晶成長が可能である。そのため、結晶の製造に要する時間が短く、少量の原料により有意な大きさ、高品質の単結晶が得られる。また、坩堝の底部細孔から結晶を引き出す為、融液上面に浮遊する不純物を除去せずに育成できる。

**【0006】**

本発明者はこのマイクロ引き下げ法をフッ化物に適用し、装置及び製造方法を検討し(特許文献1)、直径1mm程度の結晶育成に成功した。しかし、同方法で育成した結晶を固体レーザーやシンチレーター等の各種用途にその材料が適しているかの評価をする場合、それに合わせた形状の結晶が必要であることがわかつってきた。

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0007】**

本発明は、任意の形状のフッ化物結晶を製造することが可能なフッ化物結晶の製造方法を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】**

**【0008】**

本発明のフッ化物の製造方法は、フッ化物原料の融液を収容する底部に孔を有する坩堝から単結晶を引き下げるによりフッ化物単結晶を製造するフッ化物結晶の製造方法において、

前記孔の出口部における面を所望する任意の面形状にして単結晶の引下げを行うことを特徴とする。

**【0009】**

前記坩堝の外部底部に突起部分を設け、該突起部分の下面が前記所望する任意の面形状であることを特徴とする。

**【0010】**

前記突起部分の段差は1mm以上であることを特徴とする。

前記面形状は、前記孔からの融液が濡れにより伝わる範囲より小さい範囲内に存在することを特徴とする。

#### 【発明の効果】

##### 【0011】

本発明は、マイクロ引き下げ法によってフッ化物結晶の育成を行い、坩堝の材料とフッ化物との濡れ性を考慮した坩堝を設計することにより、各種任意の形状のフッ化物結晶を育成することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0012】

本発明は、底部に孔を有し、フッ化物原料の融液を収容する坩堝から単結晶を引き下げるこことによりフッ化物単結晶を育成する方法（フッ化物マイクロ引き下げ法）であり、坩堝底孔や坩堝底部の形状を設計することにより、育成結晶の形状を制御できる特徴を持つ。

##### 【0013】

坩堝の孔から出る融液は、その濡れ性のため坩堝の外部底部の外面を伝わる。融液がどの範囲まで濡らすかは、坩堝の性質（例えば材料、表面粗度）、孔の性質（例えば、孔の径、長さ）、融液の性質（例えば、材料、温度）によって変わる。坩堝、融液、孔に応じて、濡れの範囲を求める。濡れの範囲内において、坩堝の底部外面を任意の面形状に設計すれば該任意の面形状に対応した結晶が育成される。

##### 【0014】

面形状の形は、任意の形状とすることができます。例えば、円、橢円、正方形、長方形、他の多角形であり、また、面形状の寸法も濡れの範囲ならば孔の大きさ以上の任意の寸法に設計することができます。

##### 【0015】

上記面形状は、坩堝自体に形成してもよいが、所望形状が形成された突起物を坩堝にとりつけてもよい。

突起物における段差（突起部下部面に対する垂直方向長さは1mm以上とすることが好ましい。1mm以上とすることにより濡れ性の良い融液の上昇をも防ぐことが可能となり任意形状の単結晶を引き下げ形成

することが可能となる。なお、上限としては5mmが好ましい。5mmを超えると融液通路が長くなることによる弊害が生ずることもある。1. 5mm～3mmが好ましい。

##### 【0016】

前記坩堝の外部底部に突起部分を設け、該突起部分の下面が前記所望する任意の面形状であることを特徴とする。

##### 【0017】

濡れの範囲は、坩堝の性質、孔の性質、融液の性質によって変わるが、個々につき予め実験などにより求めておき、それに対応して坩堝底部外面の面形状を設計すればよい。

##### 【0018】

例えば、白金坩堝を使用した場合、白金とフッ化物の濡れ性が比較的良い。よって、坩堝の形状を考慮しなければ融液が坩堝を伝って昇る現象が見られる。逆にこの現象を利用し、坩堝の底面の形状を工夫することにより、結晶の形状を制御できる特徴を持つ。すなわちカーボン坩堝では困難である直径2mm以上の結晶（直径2～5mm）について育成可能であり、また直径2mm以下についても（直径0.5～2mm）同様に可能である。

##### 【0019】

この場合、坩堝の底穴は0.2～0.5mmであり、その孔を有する底面すなわち融液が濡れにより伝わる部分を直径0.5～5mm程度にすること、また融液が坩堝を伝って昇らないような構造を有することにより、その形状に依存した結晶を育成することができる。

##### 【0020】

また、坩堝底面の形状を例えば幅0.5mm長さ10mmにすれば板状の結晶が育成可

能であり、また例えば3mm角にすれば角状の結晶育成が可能である。

**【0021】**

細孔の位置は突起部底面の中央あるいは、底面の適所に1個ないし複数個設けてやれば良い。

**【0022】**

図1及び図2に本発明の実施の形態に係るフッ化物結晶の製造装置を示す。

**【0023】**

この装置は、フッ化物原料の融液10を収容する坩堝7から単結晶4を引き下げることによりフッ化物単結晶を製造するためのフッ化物結晶の製造装置において、各種形状の結晶育成が可能な坩堝を使用することにより、フッ化物結晶を得ることができる。

**【0024】**

この装置は、チャンバー1を有している。チャンバー1は、ステンレス(SUS316)からなっている。

**【0025】**

チャンバー1には排気装置9が接続されている。本例の場合、排気装置9は、フッ化物結晶育成で最も重要である高真空排気を可能にするため、例えばロータリーポンプに、ディヒュージョンポンプ(図示せず)を付随してある。これによりチャンバー1内の真空中度が $1.3 \times 10^{-3}$ Pa以下にすることが可能となる。また、チャンバー1内に、Arなどのガスを導入するためのガス導入口(図示せず)が設けられている。なお、ガスとしては、不純物濃度が10ppb以下のものを用いることが好ましい。

**【0026】**

また、チャンバー1の内部を観察するための窓が設けられている。この窓を介して種結晶2と孔からの融液との固液界面をCCDなどで観察できる。なお、窓材としてはCaF<sub>2</sub>からなるものを用いることが好ましい。

**【0027】**

チャンバー1の内部には、ステージ3が設けられている。ステージ3上には坩堝7及びアフターヒーター5が載置されている。

**【0028】**

坩堝7の外周には、2重に断熱材8が設けられており、そのさらに外周にはワーカコイル6が設けられている。ワーカコイルにより坩堝10中のフッ化物原料を溶融し、融液とする。

**【0029】**

坩堝7の底部には、孔に対向して種結晶2が配置されている。種結晶2は、引き下げ棒などにより引き下げられる。種結晶2上において成長した育成結晶の外周にはアフターヒーター5が設けられており、育成結晶の急激な冷却による熱歪などが発生しないようにしてある。

**【0030】**

以上のような装置において、図2のような白金坩堝を使用し、底部に設けた細孔を0.2～0.5mmにし、底面に直径0.5～5mmの突起部分を設けた場合、その突起部底面の形状の結晶を育成することができる。また、坩堝底面の形状を例えが幅0.5mm長さ10mmにすれば板状の結晶が育成可能であり、また例えば3mm角にすれば角状の結晶育成が可能である。

**【実施例】**

**【0031】**

図1に示す装置を用いてフッ化バリウム結晶を製造した。

**【0032】**

本例では、図2に示すような形状の白金坩堝を用いて、フッ化バリウム結晶を製造した。この坩堝は孔の径を0.4mm、また底面の直径を3mmとした。また、融液が昇らないように突起部を設けた。その段差は1.5mmとした。

**【0033】**

フッ化バリウム粉末を充填し、図1に示すように、種結晶2、ステージ3、アフターヒーター5、断熱材8をセッティングし、油回転ポンプ及び油拡散ポンプにて高真空に排気した。

#### 【0034】

到達真空度が $1.3 \times 10^{-3}$  Pa以下を確認し、チャンバー1内をArガスにより置換した。その後高周波コイル6にて加熱し、フッ化バリウム粉末を溶融した。融液の温度は1350°Cとした。

#### 【0035】

坩堝7の底部をCCDカメラでモニターし、坩堝7の底部の細孔より現れた融液に対して種結晶を付着し、引き下げながら固化させた。

#### 【0036】

種結晶2を坩堝細孔の先端に達している融液10に接触させると、融液が突起部底面に少しずつ広がりやがて底面全体に広がった。これは白金の場合はフッ化物との濡れが良いため上記のような現象になる。この状態で0.3 mm/minにて種結晶を引き下げた結果、突起部の形状、本例では直径3 mm、長さ50 mmの無色透明なフッ化バリウム結晶が得られた。

#### 【0037】

以上の実施例においては、坩堝として白金坩堝を使用し、フッ化物としてフッ化バリウムを例として説明したが、他の材料の坩堝、他のフッ化物材料についても、両者の組み合わせにおいて濡れ性が良好である限り適用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0038】

【図1】雰囲気制御高周波加熱型マイクロ引き下げ装置の模式図である

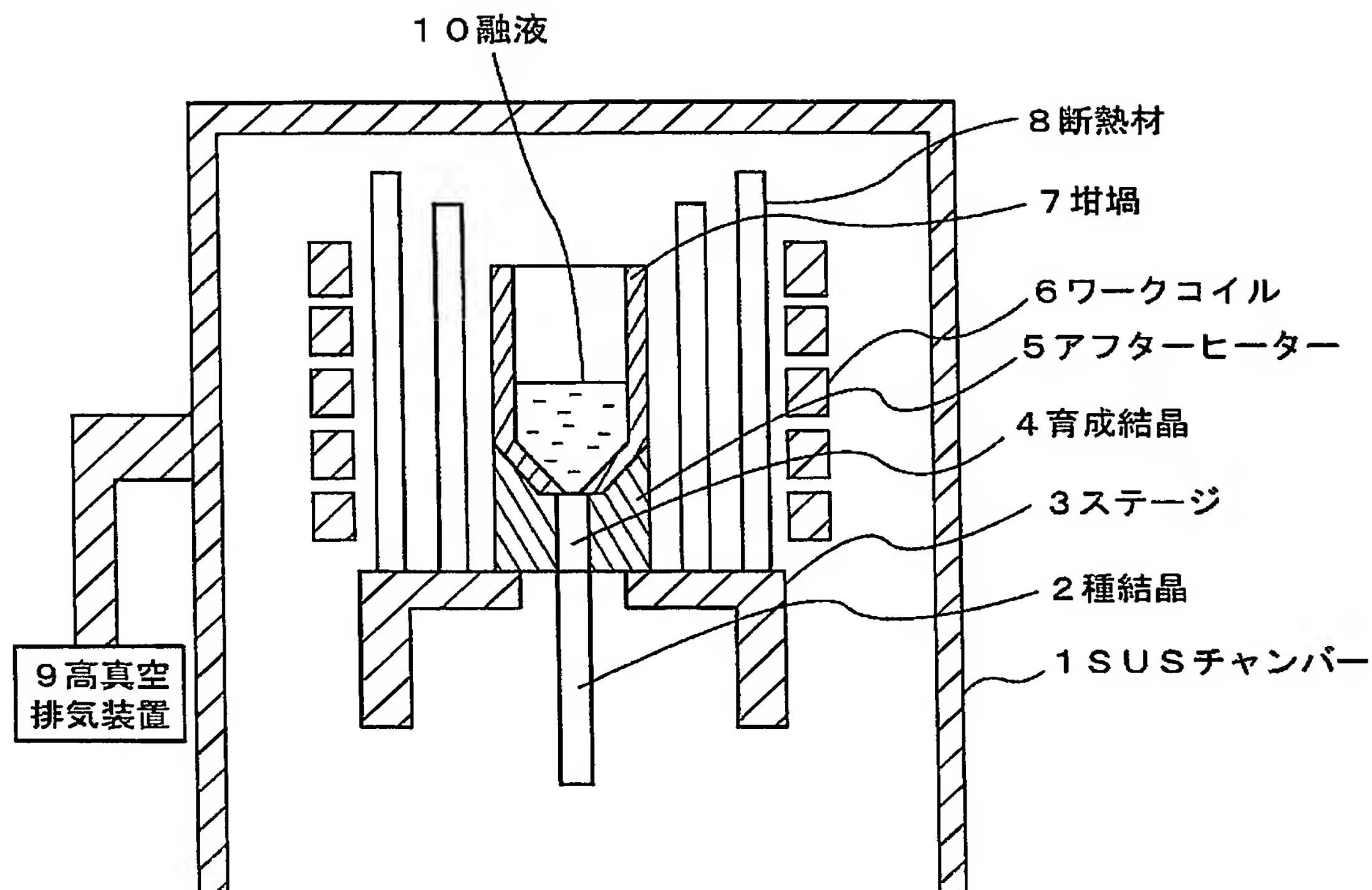
【図2】坩堝底部に細孔及び突起部を設けた白金坩堝の模式図である。

#### 【符号の説明】

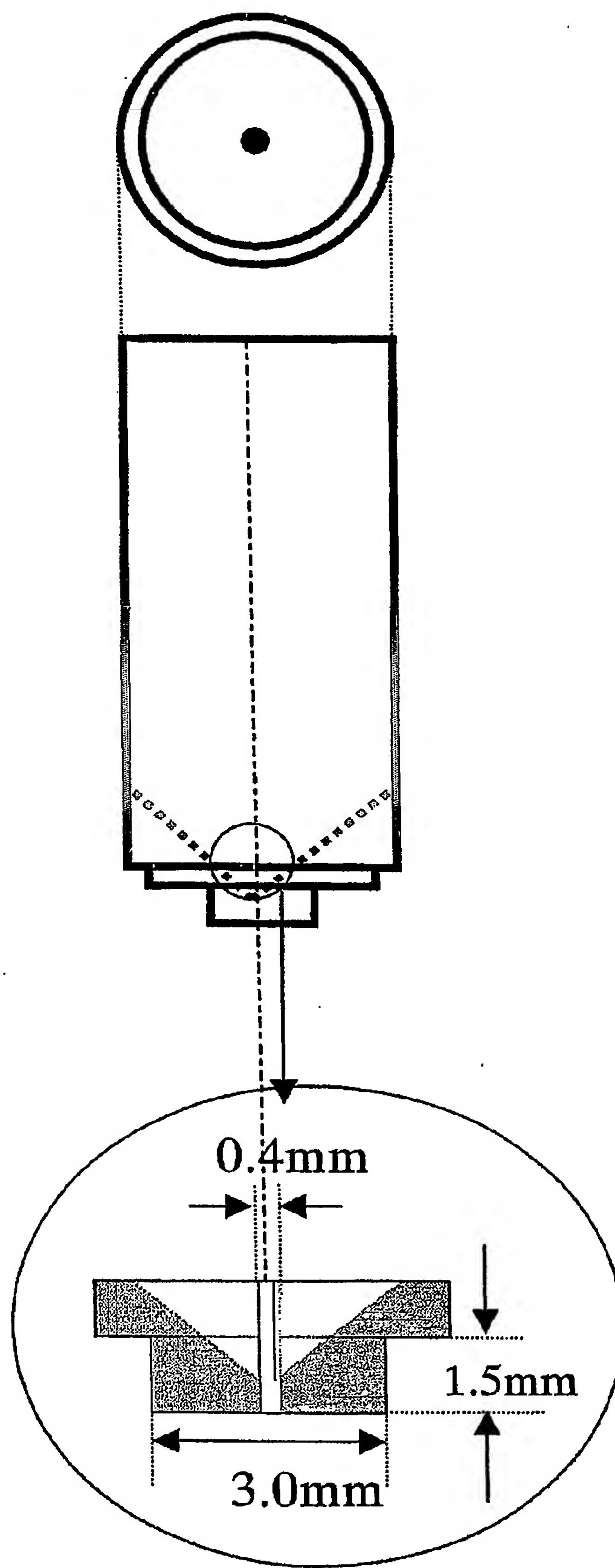
#### 【0039】

- 1 チャンバー
- 2 種結晶
- 3 ステージ
- 5 アフターヒーター
- 6 ワークコイル
- 7 坩堝
- 8 断熱材
- 9 排気装置
- 10 融液
- 13 孔

【書類名】 図面  
【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 マイクロ引き下げ法にて、形状を制御できうるフッ化物結晶育成方法を提供すること。

【解決手段】 フッ化物に対応できる坩堝材料のカーボン、白金を使用し、それぞれのフッ化物との濡れ性を考慮した坩堝の形状を設計することにより、目的に応じた形状のフッ化物結晶を育成できる。

【選択図】 図2

特願 2003-276347

出願人履歴情報

識別番号

[502209796]

1. 変更年月日

2002年 6月11日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市青葉区南吉成 6-6-3

氏 名

株式会社福田結晶技術研究所

特願 2003-276347

出願人履歴情報

識別番号

[000162847]

1. 変更年月日

1999年 9月21日

[変更理由]

住所変更

住所  
大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号 NMプラザ御堂筋  
氏名  
ステラケミファ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**